



TITLE:

量子液体による光散乱

AUTHOR(S):

中嶋, 貞雄

---

CITATION:

中嶋, 貞雄. 量子液体による光散乱. 物性研究 1970, 14(5): 336-349

ISSUE DATE:

1970-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88125>

RIGHT:

# 量子液体による光散乱

物性研 中 嶋 貞 雄

(7月22日受理)

## 1. 序 論

レーザー光による物性研究はもちろん液体にも応用されているが、液体ヘリウムのように低温で明確な素励起をもつばあいが特に興味がある。液体ヘリウムの素励起スペクトルを光散乱によって研究する可能性は以前から考えられていたが、散乱強度が弱くて實際上問題にならなかった。したがって、光散乱の理論 — たとえば中性子散乱のばあいの van Hove 理論に相当するもの — もあまりまじめに定式化されていなかった。レーザーの出限によって事情が変わったのである。

実際 Halley<sup>1)</sup> は振動子モデルによって液体  $\text{He}^4$  の光散乱を論じ、Raman 散乱が素励起スペクトルの研究に有効であると示唆した。 $\text{He}^4$  による Raman<sup>2)</sup> 散乱の実験も最近 Greytak-Yan<sup>2)</sup> によっておこなわれたし、Stephen<sup>3)</sup> は Lorentz-Lorenz の分散理論を拡張して Raman 散乱の理論を定式化し、 $\text{He}^4$  に適用している。

このノートの内容は、液体  $\text{He}^4$  や  $\text{He}^3$  のような絶縁性量子液体による光散乱を量子力学的に扱うスキームを定式化することである。

## 2. 励起原子をふくむ液体の第二量子化

液体  $\text{He}^4$  (あるいは  $\text{He}^3$ ) の原子がすべて最低電子状態にあるとき、これを Bose 粒子系 (あるいは Fermi 粒子系) として第二量子化の形式で扱う方法はよく知られている。この方法を励起原子をふくむ液体へ一般化しよう。

まず配位空間の方法で考える。液体は  $N$  個の原子をふくむとし、核の座標を  $R_1, R_2, \dots, R_N$  と書く。ただし  $\text{He}^3$  のばあい  $R_N$  は核スピン座標もふくむとする。  $2N$  個の電子の座標を (スピンもふくめて)  $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_N, \eta_N$  と書く。全系の波動関数  $\Psi(R_1, \xi_1, \eta_1, \dots, R_N, \xi_N, \eta_N)$  に対する Schrödinger 方程式は

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (K_n + K_e + W) \Psi \quad (1)$$

$K_n$ ,  $K_e$  は核および電子の運動エネルギー,  $W$  は相互作用のポテンシャルである。以下  $\hbar = 1$  とする。Born-Oppenheimer 近似の精神にしたがい, 核座標を固定したときのハミルトニアン  $K_e + W$  の規格化直交関数系  $\chi_J(\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_N, \eta_N; R_1, \dots, R_N)$  を導入する。

$$\Psi = \sum_J \Phi(R_1, \dots, R_N, J) \chi_J(\xi_1, \dots, \eta_N; R_1, \dots, R_N) \quad (2)$$

Born-Oppenheimer 近似は,  $K_n$  のふくむ核座標に関する微分演算子が  $\chi_J$  に作用した項を無視する。この近似のもとで, (1) は次の形に書くことができる。

$$(i \frac{\partial}{\partial t} - K_n) \Phi(R_1, \dots, R_N, J) = \sum_{J'} U_{JJ'}(R) \Phi(R_1, \dots, R_N, J') \quad (3)$$

$$U_{JJ'}(R) = \int d\xi_1 \dots d\eta_N \chi_J^* (K_e + W) \chi_{J'} \quad (4)$$

さて,  $\Psi$  は電子座標の交換について反対称, 核座標の交換に関しては  $H_e^4$  のばあい対称,  $H_e^3$  のばあい反対称であることはいうまでもない。液体ヘリウムのばあい, 電子はもちろん各原子によく局在しているから,  $\chi$  を次の形に近似しよう。

$$\chi_J = \mathcal{A} \prod_{n=1}^N a_{jn}(\xi_n - R_n, \eta_n - R_n) \quad (5)$$

$a_j(\xi_n, \eta_n)$  は座標原点に孤立した原子の電子状態をあらわす波動関数であり,  $\mathcal{A}$  は電子座標について反対称化し, 規格化せよという命令である。 $j=0$  は最低電子状態 ( $s$  状態) をあらわし,  $j \neq 0$  が励起状態をあらわすものとしよう。いま番号  $1, 2, \dots, N$  の任意の置換を  $P$  とし, これが  $R_1, \dots, R_N$  に作用すると考えたときに  $P_R, j_1, j_2, \dots, j_N$  に作用すると考えた時に  $P_J$  と書くことにしよう。(5) に  $P_R P_J$  を作用させることは  $P$  の逆を電子座標に作用させるのと同じであり, 従って  $P_R P_J \chi = \chi$  である。一方 (2) の左辺の  $\Psi$  は  $P_R$  にたいし対称または反対称であるから,

$$\begin{aligned}\pm \Psi &= \sum_J P_R \Phi \cdot P_R \chi_J \\ &= \sum_J P_R P_J \Phi \cdot P_R P_J \chi\end{aligned}$$

ゆえに

$$P_R P_J \Phi = \pm \Phi \quad (6)$$

つまり,  $j_1, \dots, j_N$  を内部座標とみなすと,  $R_n$  と  $j_n$  とをあわせた座標の交換にたいして, (3) の波動関数  $\Phi$  は対称 ( $\text{He}^4$ ) あるいは反対称 ( $\text{He}^3$ ) である。したがって, よく知られた処法箋にしたがって (3) のハミルトニアンを第二量子化の形式に書直すことができる。

具体的に  $\text{He}^4$  についてのべる。空間の各点  $R$  および量子数  $j = 0, 1, 2, \dots$  にたいして定義された演算子  $\psi_j(R)$  およびそのエルミート共役  $\psi_j^*(R)$  が次の交換関係をみたすとする。

$$[\psi_j(R), \psi_l^*(R')] = \delta_{jl} \delta(R-R') \quad (7)$$

$$[\psi_j(R), \psi_l(R')] = [\psi_j^*(R), \psi_l^*(R')] = 0$$

$\psi_j(R)$  は点  $R$  において電子状態  $j$  にある原子を消す消滅演算子,  $\psi_j^*(R)$  は生成演算子である。 $\text{He}^3$  のばあいには,  $j$  が核スピン量子数もふくむとして, 反交換関係を仮定すればよい。

(3) のハミルトニアンはよく知られた処方箋によって  $\psi$  演算子で書ける。たとえば  $M$  を原子質量として

$$K_n = \sum_j \int dR \frac{1}{2M} \frac{\partial \psi_j^*}{\partial R} \cdot \frac{\partial \psi_j}{\partial R}$$

また, すべての原子が最低電子状態にあるときの対角成分  $U_{00}$  は原子間の交換反撥をあたえるが, これに van der Waals 引力を加えたものがふつうの意味の原子間力である。これは二体力であるとし, そのポテンシャルを  $v$  とすると

$$H_L = \int dR \frac{1}{2M} \frac{\partial \psi_0^*}{\partial R} \cdot \frac{\partial \psi_0}{\partial R} \quad (8)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint dR_1 dR_2 v(R_{12}) \psi_0^*(R_1) \psi_0^*(R_2) \psi_0(R_2) \psi_0(R_1)$$

がふつうの意味での液体のハミルトニアンである。ただし  $R_{12} \equiv R_1 - R_2$  である。

励起原子が存在するばあいまずあらわれるのは孤立原子の励起エネルギーであって、次の形に書ける。

$$H_A = \sum_j E_j \int dR \psi_j^*(R) \psi_j(R) \quad (9)$$

$E_j$  は孤立原子の励起エネルギーである。固体結晶の Frenkel 励起子の話でよく知られているように、次に重要なのは原子から原子へ励起状態を移動させるハミルトニアンである。液体ヘリウム中の平均原子間隔  $r_0$  は原子自身の大きさ  $a$  にくらべてかなり大きいから、原子間の Coulomb 相互作用を多重極展開して、双極子相互作用だけ残すとしよう。

$$\begin{aligned} H_d = \frac{1}{2} \sum \iint dR_1 dR_2 J_{\mu\nu}(R_{12}) \times \\ \times [2\langle j|\beta_\mu|0\rangle \langle 0|\beta_\nu|\ell\rangle \psi_j^*(R_1) \psi_0(R_1) \psi_0^*(R_2) \psi_\ell(R_2) \\ + \langle j|\beta_\mu|0\rangle \langle \ell|\beta_\nu|0\rangle \psi_j^*(R_1) \psi_0(R_1) \psi_\ell^*(R_2) \psi_0(R_2) \\ + \langle 0|\beta_\mu|j\rangle \langle 0|\beta_\nu|\ell\rangle \psi_0^*(R_1) \psi_j(R_1) \psi_0^*(R_2) \psi_\ell(R_2)] \end{aligned} \quad (10)$$

ここに  $\beta$  は原子の双極子モーメントであり、

$$\langle j|\beta_\mu|0\rangle = \int d\xi d\eta a_j^* \beta_\mu a_0 \quad (11)$$

$$J_{\mu\nu}(R) = \frac{1}{R^3} (\delta_{\mu\nu} - \frac{3}{R^2} R_\mu R_\nu) \quad (12)$$

よく知られているように、(10) の右辺カッコの中の第二、第三項の二次摂動から van der Waals 力があらわれる。なお表式 (12) を  $R$  のあまり小さい

ところまで使うわけにはゆかない。簡単に

$$J_{\mu\nu}(R) = 0, \quad R \lesssim 2a \quad (13)$$

と切断しておくことにしよう。双極子相互作用のおよその大きさは  $(ea)^2 r_0^{-3}$  であり、一方原子の励起エネルギー  $E_j$  のおよその大きさは  $e^2 a^{-1}$  であって、両者の比は  $(a/r_0)^3$  程度となり、液体ヘリウムのばあい  $10^{-1} \sim 10^{-2}$  の小さなパラメタであることに注意しておこう。

最後に輻射場との相互作用のハミルトニアンを書いておく、光の波長は  $a$  よりずっと大きいとして双極子近似をとる。ベクトル・ポテンシャルについて一次および二次の項をわけて書くと

$$H_1 = \sum \left( \frac{2\pi}{V\omega} \right)^{1/2} (b_{k\lambda} + b_{-k\lambda}^*) \times \int dR e^{ik \cdot R} i E_j (<j|\beta_\lambda|0> \psi_\lambda^*(R) \psi_0(R) - \text{h.c.}) \quad (14)$$

$$H_2 = \sum \frac{2\pi}{V} (\omega_1 \omega_2)^{-\frac{1}{2}} E_j |<0|\beta_\mu|j>|^2 \times \int dR e^{i(k_1 - k_2) \cdot R} \rho(R) (b_{k_1\lambda} + b_{-k_1\lambda}^*) \times (b_{-k_2\lambda} + b_{k_2\lambda}^*) \quad (15)$$

ただし  $H_2$  については、f-sum rule を利用した。また、以下

$$\rho(R) = \psi_0^*(R) \psi_0(R) \quad (16)$$

はふつうの意味での液体の密度をあらわす演算子である。

以下簡単のために、原子の励起状態としては第一励起状態としての  $p$  状態だけ考えとし、励起エネルギー  $E_j$  を  $\omega_0$  と書こう。 $p$  状態の波動関数は座標  $x, y, z$  と同じ回転対称性のものをえらび

$$<\mu|\beta_\mu|0> = \beta \quad (17)$$

は実数にえらんであるとする。

$$\alpha = \frac{2\beta^2}{\omega_0} \quad (18)$$

が、いわゆる原子の分極率である。(10)は

$$\begin{aligned} H_d = & \frac{\alpha\omega_0}{4} \iint dR_1 dR_2 \sum J_{\mu\nu}(R_{12}) \times \\ & \times [ 2\psi_\mu^*(R_1) \psi_0(R_1) \psi_0^*(R_2) \psi_\nu(R_2) \\ & + \psi_\mu^*(R_1) \psi_0(R_1) \psi_\nu^*(R_2) \psi_0(R_2) \\ & + \psi_0^*(R_1) \psi_\mu(R_1) \psi_0^*(R_2) \psi_\nu(R_2) ] \end{aligned} \quad (19)$$

同様に

$$\begin{aligned} H_1 = & \sum \left( \frac{\pi\alpha}{V\omega} \right)^{\frac{1}{2}} i\omega_0^{\frac{3}{2}} (b_{k\lambda} + b_{-k\lambda}^*) \times \\ & \times \int dR e^{ik \cdot R} (\psi_\lambda^*(R) \psi_0(R) - \text{h.c.}) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} H_2 = & \sum \left( \frac{\pi\alpha}{V} \right) (\omega_1 \omega_2)^{-\frac{1}{2}} \omega_0^2 (b_{k_1\lambda} + b_{-k_1\lambda}^*) \\ & \times (b_{-k_2\lambda} + b_{k_2\lambda}^*) \rho_{k_1-k_2} \end{aligned} \quad (21)$$

ただし

$$\rho_q = \int dR e^{-iq \cdot R} \rho(R) \quad (22)$$

は密度の Fourier 変換である。

### 3. 摂動展開

励起原子の関与する原子間相互作用としては、双極子相互作用(19)だけ考えることにする。励起原子の数が比較的小さければ、この近似でよいと考えられる。すると全系のハミルトニアンは次の形をとる。

$$H = H_0 + H' \quad (23)$$

$$H_0 = H_L + H_A + H_R, \quad H' = H_1 + H_2 + H_d$$

ただし  $H_R = \sum \omega b_{k\lambda}^* b_{k\lambda}$  は輻射場のエネルギーである。以下原子の分極率  $\alpha$  を小さなパラメタとみなし、 $H_0$  を無摂動ハミルトニアン、 $H'$  を摂動と考える。正確にいうと、 $n = NV^{-1}$  を原子密度として、無次元の展開パラメタは  $n\alpha$  であり、液体ヘリウムのはあい、これは1に比べて小さい。なお、 $H_L$  のなかには、もともと  $H_d$  の二次摂動の効果としてえられる van der Waals 引力をふくませたから、実は  $H'$  からこれを引去っておくべきである。これは、 $H_d$  を摂動として扱ったときにえられる van der Waals 引力の項は無視してよいことを意味する。

相互作用表示において  $\psi_\mu$ ,  $b_{k\lambda}$  の時間変化は  $\exp[-i\omega_0 t]$ ,  $\exp[-i\omega t]$  であるが、

$$\psi_0(Rt) = e^{iH_L t} \psi_0(R) e^{-iH_L t}$$

は液体ヘリウムの多体問題を解かないと具体的な形はわからない。

これから考えるのは、波数ベクトル  $k$ , 偏り  $\lambda$  の光子一個が入射して、波数ベクトル  $k'$ , 偏り  $\lambda'$  の光子が一個放出される光散乱過程である。簡単のため絶対零度で考えることにし、 $t = -\infty$  で液体は  $H_L$  の最低固有値  $E_0$  にぞくする固有状態  $\Phi_0$  にあるとする。光散乱の結果  $t = +\infty$  で液体が  $H_L$  の固有値  $E_f$  にぞくする固有状態  $\Phi_f$  に見出される転移確率をもとめる。光散乱は  $H_2$  の一次摂動および  $H_1$  の二次摂動であられる。前者のはあいの S マトリックス

$$(-i) \int_{-\infty}^{\infty} H_2(t) dt$$

に (21) を代入して時間についての積分を実行した結果を散乱マトリックス・エレメントとあらわすと

$$(-i) \frac{2\pi\alpha\omega_0^2}{V} (\omega\omega')^{-\frac{1}{2}} \delta_{\lambda'\lambda} \langle \Phi_f | \rho_{k'-k} | \Phi_0 \rangle \quad (24)$$

これと同様の形は  $H_1$  の二次摂動をあらわす次の S マトリックスからあらわ



す次のSマトリックスからあらわれる。

$$(-i)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt_1 H_1(t) H_1(t_1)$$

ふたたび散乱マトリックス・エレメントとしてあらわすと

$$\begin{aligned} & i \frac{\pi \alpha \omega_0^3}{V} (\omega \omega')^{-\frac{1}{2}} \int dR_1 dR_2 e^{i(k \cdot R_1 - k' \cdot R_2)} \times \\ & \times \langle \Phi_f | \psi_0^*(R_2) \psi_{\lambda'}(R_2) \frac{1}{\omega_0 + H_L - \omega - E_0} \psi_{\lambda}^*(R_1) \psi_0(R_1) \\ & + \psi_0^*(R_1) \psi_{\lambda}(R_1) \frac{1}{\omega_0 + \omega' + H_L - E_0} \psi_{\lambda'}^*(R_2) \psi_0(R_2) | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (25)$$

グラフであらわせれば次のようになる。



点線は光子，実線は励起原子のプロパゲーションをあらわす。(25)の分母の  $H_L - E_0$  は一個の原子を励起したことによっておこる液体の原子的運動のエネルギーの変化であり，これはいづれにしても電子的励起エネルギー  $\omega_0$  よりずっと小さいので  $[\omega_0 \cong \omega$  のばあいにはべつとして] 無視することにしよう。さらに， $\Phi_0$  は励起原子が一個も存在しない状態であるから

$$\psi_{\lambda}(R_1) \psi_{\mu}^*(R_2) \Phi_0 = \delta_{\lambda\mu} \delta(R_1 - R_2) \Phi_0 \quad (26)$$

が成立つ。さらに，いま問題にしようとするのは，光散乱のあとですべての原子は電子的最低状態にもどる過程であるから，光子のエネルギー変化  $\nu = \omega - \omega'$  は散乱の前後における原子運動のエネルギー変化にひとしく， $\omega$  自身にく

らべて無視できる。こうして、(25) は次のように近似される。

$$i \frac{2\pi\alpha}{V} \frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega} \delta_{\lambda\lambda'} \langle \Phi_f | \rho_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle$$

これに (24) を加えて Brillouin 散乱の散乱マトリックスがえられる。

$$T_{f0}^{(B)} = i \frac{2\pi}{V} \delta_{\lambda'\lambda} \omega \alpha(\omega) \langle \Phi_f | \rho_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle \quad (27)$$

ただし

$$\alpha(\omega) = \alpha \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^{-1} \quad (28)$$

とおいた。

光子が  $\mathbf{k}'$  方向の立体角素片  $d\Omega$  の中に  $\omega' - d\nu$  と  $\omega'$  との間のエネルギーをもって散乱されてくることの微分断面積は

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\nu d\Omega} &= \frac{V^2 \omega'^2}{(2\pi)^3 c^4} \sum_f 2\pi |T_{f0}|^2 \\ &\times \delta(E_f - E_0 - \nu) \end{aligned} \quad (29)$$

これに (27) を代入すると

$$\frac{d^2\sigma_B}{d\nu d\Omega} = \delta_{\lambda'\lambda} \left( \frac{\omega}{c} \right)^4 \alpha^2(\omega) S(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega - \omega') \quad (30)$$

ただし

$$S(\mathbf{q}, \nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} \langle \Phi_0 | e^{iH_L t} \rho_{\mathbf{q}} e^{-iH_L t} \rho_{-\mathbf{q}} | \Phi_0 \rangle e^{i\nu t} \quad (31)$$

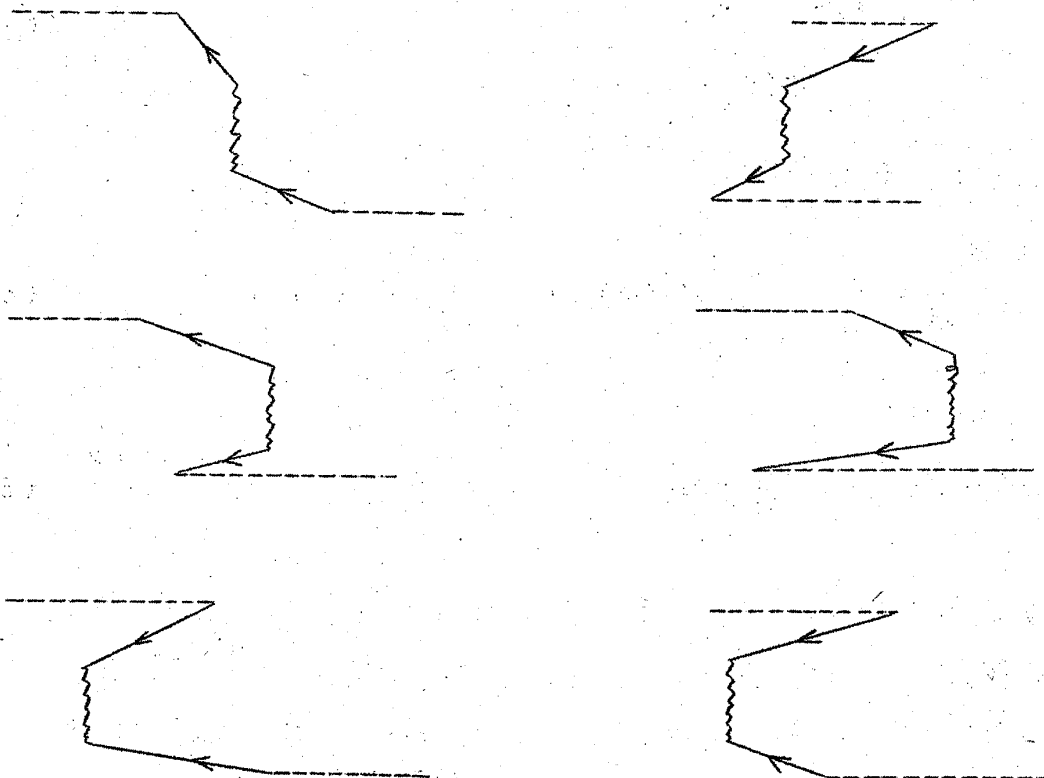
(30) が中性子散乱のばあいの van Hove の式に対応するわけである。ただし光の波長は原子間隔よりずっと長く、ここで問題になるのは、そのような長波長の密度のゆらぎによる散乱である。(30) の特徴は散乱に際して光子の偏りが不変なことである。これは、この式を導き出す筋道をみればわかるように、光子が同一の原子によって吸収・再放出されることに由来する。

光子の偏りが変化するためには，双極子型相互作用を通じて，励起状態が原子から原子へ移動すること，つまり励起子的な運動の可能性を考えに入れる必要がある。そのばあい，一見すると(19)右辺の第一項だけ考えればよさそうにおもえるがそうではない。正しい散乱の式をうるためには，第二，第三項も考える必要がある。これら二項は，光励起がなくても，液体の最低状態に電子的励起状態を混ぜる働きをし，この電気分極が van der Waals 引力をあたえることはいうまでもない。<sup>4)</sup>

そこで，(19)の一次の効果をとり入れることにし，次のSマトリックスであらわされる過程を考える。

$$S_3 = (-i)^3 \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left[ H_1(t) H_d(t_1) H_1(t_2) + H_1(t) H_1(t_2) H_d(t_2) + H_d(t) H_1(t_1) H_1(t_2) \right] \quad (32)$$

右辺の三個の項の各々が次のグラフであらわされるような二個ずつの過程をあたえる。



ただし波線は(19)の双極子相互作用  $\alpha \omega_0 J$  を意味し，また波線の両端には

適宜  $\psi_0, \psi_0^*$  をつけて考えるものとする。たとえば最初のグラフに対応する S マトリックスを計算し、まゝと同様散乱マトリックスとしてあらわせば

$$-i \frac{\pi \alpha^2 \omega_0^4}{2V} (\omega \omega')^{-\frac{1}{2}} \sum \int dR_1 \dots dR_4 e^{-i(k' \cdot R_1 - k \cdot R_4)} J_{\mu\nu}(R_{23})$$

$$\langle \Phi_f | \psi_0^*(R_1) \psi_{\lambda'}(R_1) \frac{1}{(\omega_0 - \omega - H_L + E_0)} \psi_{\mu}^*(R_2) \psi_0(R_2) \psi_0^*(R_3) \psi_{\nu}(R_3)$$

$$\times \frac{1}{(\omega_0 - \omega - H_L + E_0)} \psi_{\lambda}^*(R_4) \psi_0(R_4) | \Phi_0 \rangle$$

ここでも分母の  $H_L - E_0$  を  $\omega$  にたいして無視し、(26) を利用する。散乱マトリックスは次のようになる。

$$(-i) \frac{\pi \alpha^2 \omega_0^4}{2V\omega} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2} \int dR_1 dR_2 e^{i(k \cdot R_2 - k' \cdot R_1)}$$

$$\times J_{\lambda' \lambda}(R_{12}) \langle \Phi_f | \rho(R_1) \rho(R_2) | \Phi_0 \rangle$$

同様に第二のグラフに対応する散乱マトリックスを計算すると、分母の  $\omega_0 - \omega$  を  $\omega_0 + \omega' \cong \omega_0 + \omega$  でおきかえたものがえられる。第三、第四のグラフに対応する散乱マトリックスは

$$i \frac{\pi \alpha^2 \omega_0^4}{2V} \cdot (\omega \omega')^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{2\omega_0} \left( \frac{1}{\omega_0 - \omega} + \frac{1}{\omega_0 + \omega'} \right)$$

$$\times \int dR_1 dR_2 e^{i(k \cdot R_2 - k' \cdot R_1)} J_{\lambda' \lambda}(R_{12}) \langle \Phi_f | \rho(R_1) \rho(R_2) | \Phi_0 \rangle$$

$$\cong i \frac{\pi \alpha^2 \omega_0^4}{2V\omega} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

$$\times \int dR_1 dR_2 e^{i(k \cdot R_2 - k' \cdot R_1)} J_{\lambda' \lambda}(R_{12}) \langle \Phi_f | \rho(R_1) \rho(R_2) | \Phi_0 \rangle$$

第五、第六のグラフに対応する散乱マトリックスは、この式の分母にある  $2\omega_0$  を  $2\omega_0 + \omega' - \omega \cong 2\omega_0$  でおきかえたものになる。

以上六個の項の和をとると、

$$\begin{aligned}
 & -i \frac{2\pi\omega\alpha^2(\omega)}{V} \int dR_1 dR_2 e^{i(k \cdot R_2 - k' \cdot R_1)} \\
 & \quad \times J_{\lambda'\lambda}(R_{12}) \langle \Phi_f | \rho(R_1) \rho(R_2) | \Phi_0 \rangle \\
 & = -i \frac{2\pi\omega\alpha^2(\omega)}{V^2} \sum_q L_{\lambda'\lambda}(q) \langle \Phi_f | \rho_{k'-q} \rho_{q-k} | \Phi_0 \rangle \quad (33)
 \end{aligned}$$

$$L_{\lambda'\lambda}(q) = \int dR e^{-iq \cdot R} J_{\lambda'\lambda}(R) \quad (34)$$

(33) の  $q$  に関する和のうち,  $q=k$ ,  $q=k'$  の部分を取り出すと

$$\begin{aligned}
 & -i \frac{2\pi\omega\alpha(\omega)}{V} (n\alpha(\omega)) [L_{\lambda'\lambda}(k) + L_{\lambda'\lambda}(k')] \\
 & \quad \times \langle \Phi_f | \rho_{k'-k} | \Phi_0 \rangle \quad (35)
 \end{aligned}$$

これは Brillouin 散乱の散乱マトリックスにたいする補正であって, すでに注意しておいたように, 1 にたいして  $n\alpha \sim (a/r_0)^3$  のオーダーの小さな補正にすぎない。

密度のゆらぎを

$$\Delta \rho_q = \begin{cases} 0, & q=0 \\ \rho_q, & q \neq 0 \end{cases}$$

と書くと Raman 散乱の散乱マトリックスとして

$$\begin{aligned}
 T_{f0}^{(R)} & = -i \frac{2\pi\omega\alpha^2(\omega)}{V^2} \sum_q L_{\lambda'\lambda}(q) \\
 & \quad \times \langle \Phi_f | \Delta \rho_{k'-q} \Delta \rho_{q-k} | \Phi_0 \rangle \quad (36)
 \end{aligned}$$

がえられる。微分断面積 (29) に代入して

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma_R}{d\nu d\Omega} & = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \left(\frac{\alpha^4(\omega)}{V^2}\right) \sum_p \sum_q L_{\lambda'\lambda}(p) L_{\lambda'\lambda}(q) \\
 & \quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\nu t} \langle \Phi_0 | e^{iH_L t} \Delta \rho_{k-p} \Delta \rho_{p-k'} e^{-iH_L t} \Delta \rho_{k'-q} \Delta \rho_{q-k} | \Phi_0 \rangle \quad (37)
 \end{aligned}$$

Brillouin 散乱が原子の二体相関に関係するのに対し、Raman 散乱は四体相関に関係する。最も簡単な近似は、液体論でよくやられているように、四体相関を二体相関の積で近似することである。

$$\begin{aligned}
 & \langle \Phi_0 | e^{iH_L t} \Delta \rho_{k-p} \Delta \rho_{p-k'} e^{-iH_L t} \Delta \rho_{k'-q} \Delta \rho_{q-k} | \Phi_0 \rangle \\
 & \cong [\delta_{qp} + \delta_{q, k+k'-p}] \langle \Phi_0 | e^{iH_L t} \Delta \rho_{k-p} e^{-iH_L t} \Delta \rho_{p-k} | \Phi_0 \rangle \\
 & \quad \times \langle \Phi_0 | e^{iH_L t} \Delta \rho_{p-k'} e^{-iH_L t} \Delta \rho_{k'-p} | \Phi_0 \rangle \quad (38)
 \end{aligned}$$

(37) は次のように近似されることになる。

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \sigma_R}{d\nu d\Omega} & \cong \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \left(\frac{\alpha^4(\omega)}{V}\right) \int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \times \\
 & \quad \times [L_{\lambda', \lambda}^2(k_1 + k') + L_{\lambda', \lambda}(k - k_1) L_{\lambda', \lambda}(k_1 + k')] \\
 & \quad \times S(k - k' - k_1, \nu - \nu_1) S(k_1, \nu_1) \quad (39)
 \end{aligned}$$

実際問題として  $k, k'$  は大部分の  $k_1$  にくらべて小さいから

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \sigma_R}{d\nu d\Omega} & \cong 2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \left(\frac{\alpha^4(\omega)}{V}\right) \int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \\
 & \quad L_{\lambda', \lambda}^2(k_1) S(k_1, \nu - \nu_1) S(k_1, \nu_1) \quad (40)
 \end{aligned}$$

これは Stephen のえた結果と本質的には同じものである。

#### 4. 結 論

以上の定式化は、第二量子化の形式を採用した以外は、ごく初等的な話である。もちろん、これを Green 関数の形式に書直すこともできる。また有限温度への拡張も容易である。液体ヘリウムの温度では、いうまでもなく (26) がいつも成立つから、(37) や (31) の相関関数として、有限温度のカノニカル分布 (ただしハミルトニアンは  $H_L$ ) で定義されたものをつかえばよい。これらの拡張については、いずれ別の機会にのべる。

参 考 文 献

- 1) J.W.Halley, Phys. Rev. 181, 338, (1969)
- 2) T.J.Greytak, J.Yan, Phys. Rev. Letters 22, 987, (1969)
- 3) M.J.Stephen, Phys. Rev. 187, 279, (1969).
- 4) たとえば P.W.Anderson, "Concepts in Solids" (Benjamin),  
p.144, (1963),